PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(S1) Internationale Patentklassifikation 6: WO 97/17288 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A1 C01B 33/158, 33/143 (43) Internationales 15, Mai 1997 (15.05.97) Veröffentlichungsdatum: (81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, MX, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, PCT/EP96/04822 (21) Internationales Aktenzeichen: GB. GR. IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). (22) Internationales Anmeldedatum: 5. November 1996 (05.11.96) Veröffentlicht (30) Prioritätsdaten: Mit internationalem Recherchenbericht. 195 41 715.1 9. November 1995 (09.11.95) DE Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): eintreffen. AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWERTFEGER, Fritz [DE/DE]; Rauenthaler Weg 32, D-60529 Frankfurt am Main

- (54) Title: PROCESS FOR PREPARING ORGANICALLY MODIFIED AEROGELS IN WHICH THE SALTS FORMED ARE PRECIPITATED OUT
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ORGANISCH MODIFIZIERTEN AEROGELEN, BEI DEM DIE GEBILDETEN SALZE AUSGEFÄLLT WERDEN

(57) Abstract

The invention concerns a process for preparing organically modified aerogels, in which: a) a silicic acid sol having a pH of ≤ 4.0 is prepared from an aqueous sodium silicate solution using at least one organic and/or inorganic acid; b) the resultant silicic acid sol is polycondensed to form an SiO₂ gel by the addition of a base; e) the gel obtained in step b) is washed with an organic solvent until the water content of the gel is ≤ 5 wt.%; d) the gel obtained in step c) is surface-silylated; and e) the surface-silylated gel obtained in step d) is dried. The process is characterized in that the at least one acld forms salts with the sodium silicate cations in the silicic acid sol, which salts are difficult to dissolve. Before step b) the salts produced which are difficult to dissolve are precipitated out to the greatest extent possible and separated from the silicic acid sol.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem man a) aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen und/oder anorganischen Säure ein Kieselsäuresol herstellt, das einen pH-Wert ≤ 4,0 hat, b) das dabei entstandene Kieselsäuresol durch Zugabe einer Base zu einem SiO₂-Gel polykondensiert, c) das in Schritt b) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew. % ist, d) das in Schritt c) erhaltene Gel oberflächensilyliert, und e) das in Schritt d) erhaltene oberflächensilylierte Gel trocknet, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die mindestens eine Säure mit den Kationen des Wasserglases im Kieselsäuresol schwerlösliche Salze bildet, und man vor Schritt b) die gebildeten schwerlöslichen Salze weitestgehend ausfällt und vom Kieselsäuresol abtrennt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Amaenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Osterreich	GR	Georgies	NE	Niger
ΑÜ	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbedos	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgica	HU	Ungaru	NZ	Neusceland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	17	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumanien
BR	Brusilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sodan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	ECR	Republik Kores	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kusachutan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	니	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	ĻK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swariland
CN	China	LK	Litauen	π	Tschad
CS	Techechoslowskei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Techechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dinemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estimo	MG	Medagaskar	UG	Ugunda
ES	Spanien	ML.	Mail	US	Vereinigte Stuten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekiştan
FR	Frankreich	MOR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabos	MW	Malawi		

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem die gebildeten Salze ausgefällt werden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten SiO₂-Aerogelen, bei dem die gebildeten Salze ausgefällt werden.

Aerogele, insbesondere solche mit Porositäten über 60% und Dichten unter 0,6 g/cm³, weisen eine äußerst geringe thermische Leitfähigkeit auf und finden deshalb Anwendung als Wärmeisolationsmeteriel, wie z.B. in der EP-A-0 171 722 beschrieben.

Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinne von "Gel mit Luft els Dispersionsmittel", werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Unter den Begriff "Aerogel" in diesem Sinne, fallen Aerogele im engeren Sinne, Xerogele und Kryogele. Dabei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel im engeren Sinn bezeichnet, wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Druckes entfernt wird. Wird die Flüssigkeit des Gels degegen unterkritisch, beispielsweise unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase entfernt, dann bezeichnet man das entstendene Gel als Xerogel. Es ist enzumerken, daß es sich bei den erfindungsgemäßen Gelen um Aerogele, im Sinne von Gel mit Luft als Dispersionsmittel handelt.

SiO₂-Aerogele können beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraethylorthosilikat in Ethanol hergestellt werden. Bei der Hydrolyse entsteht ein Gel, dessen Struktur unter anderem durch die Temperatur, den pH-Wert und die Dauer des Gelierprozesses bestimmt ist. Jedoch kollabiert die Gelstruktur im allgemeinen bei der Trocknung der nassen Gele, da die bei der Trocknung

auftretenden Kapillarkräfte extrem groß sind. Der Gelkollaps kann dadurch verhindert werden, deß die Trocknung oberhalb der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes des Lösungsmittels durchgeführt wird. Da in diesem Bereich die Phasengrenze flüssig/gasförmig verschwindet, entfallen auch die Kapillarkräfte und das Gel verändert sich während der Trocknung nicht, d. h. es tritt auch kein Schrumpfen des Gels während der Trocknung auf. Auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren sind z.B. aus der EP-A-O 396 076 und der WO 92/03378 bekannt. Diese Technik erfordert aber, beispielsweise bei der Verwendung von Ethanol, eine Temperetur von etwa 240°C und Drücke von über 60 bar. Der Austausch von Ethanol gegen CO₂ vor der Trocknung erniedrigt zwar die Trocknungstemperatur auf ca. 30°C, der benötigte Druck liegt dann aber bei über 70 bar.

Eine Alternative zu obiger Trocknung bietet ein Verfahren zur unterkritischen Trocknung von SiO₂-Gelen, wenn diese vor der Trocknung mit einem chlorheltigen Silylierungsmittel umgesetzt werden. Das SiO₂-Gel kann dabei beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraalkoxysilenen, bevorzugt Tetraethoxysilan (TEOS), in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, bevorzugt Ethanol, mittels Wasser erhalten werden. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität bevorzugt Methylchlorsilane (Me_{4-n}SiCl_n mit n = 1 bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO₂-Gel kann anschließend aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Damit können Aerogele mit Dichten unter 0,4 g/cm³ und Porositäten über 60% erreicht werden.

Das auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren ist ausführlich in der WO 94/25149 beschrieben.

Die oben beschriebenen Gele können darüber hinaus vor der Trocknung in der alkohol-wässrigen Lösung mit Tetraalkoxysilanen versetzt und gealtert werden, um die Gelnetzwerkstärke zu erhöhen, wie z.B. in der WO 92/20623 offenbart.

Die bei den oben beschriebenen Verfahren els Ausgangsmaterialien verwendeten Tetraalkoxysilane stellen jedoch einen außerordentlich hohen Kostenfaktor dar.

Eine erste nicht unerhebliche Kostensenkung kann durch die Verwendung von Wasserglas als Ausgangsmaterial für die Herstellung der SiO₂-Gele erreicht werden. Dazu kann beispielsweise aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe eines Ionenaustauscherharzes eine Kieselsäure hergestellt werden, die durch Zugabe einer Base zu einem SiO₂-Gel polykondensiert. Nach Austausch des wäßrigen Mediums gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird dann in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität ebenfalls bevorzugt Methylchlorsilane (Me_{4-n}SiCl_n mit n = 1 bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO₂-Gel kann anschließend ebenfalls aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Das auf dieser Technik basierende Herstellungsverfahren ist aus der DE-A-43 42 548 bekannt.

Ein ungelöstes Problem stellen die bei der Herstellung von Aerogelen aus Wasserglas anfallenden wäßrigen Salzlösungen dar. Um eine Wasserglaslösung in ein zur Kondensation befähigtes Kieselsäuresol zu überführen, müssen die Kationen (meist Natrium- und/oder Kaliumionen) in der Wasserglaslösung gegen Protonen ausgeteuscht werden. Dazu können organische und/oder anorganische Säuren verwendet werden. Die dabei zwangsläufig ebenfalls in gelöster Form entstehenden Salze der oben genannten Kationen (z.B. NaCl oder Na₂SO₄) müssen vor, während oder nach der Gelalterung aus dem Gel gewaschen werden. Diese stark verdünnten, wäßrigen Salzlösungen stellen heutzutage ein großes Entsorgungsproblem dar, da sie in größeren Mengen nicht mehr ohne

weiteres in Flüsse und Seen eingeleitet werden dürfen. Eine den gängigen Vorschriften entsprechende Endlagerung dieser Lösungen stellt einen extrem hohen Kostenfaktor dar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfehren zur Herstellung von organisch modifizierten SiO₂-Aerogelen bereitzustellen, bei dem keine verdünnten wäßrigen Salzlösungen enfallen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfehren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem men

- a) aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen und/oder anorganischen Seure ein Kieselsäuresol herstellt, des einen pH-Wert
 4,0 hat,
- b) des dabei entstandene Kieselsëuresol durch Zugebe einer Base zu einem SiO₂-Gel polykondensiert,
- c) das in Schritt b) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wessergehalt des Gels

 5 Gew.% ist,
- d) das in Schritt c) erhaltene Gel oberflächensilyliert, und
- e) das in Schritt d) erheltene oberflächensilylierte Gel trocknet, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die mindestens eine Säure mit den Kationen des Wasserglases im Kieselsëuresol schwerlösliche Salze bildet, und man vor Schritt b) die gebildeten, schwerlöslichen Salze weitestgehend ausfällt und vom Kieselsäuresol ebtrennt.

Als Wasserglaslösung wird in Schritt a) im allgemeinen eine 6 bis 25 Gew.%ige (bezogen auf den SiO₂-Gehalt) Natrium- und/oder Kaliumwasserglaslösung verwendet. Bevorzugt ist eine 17 bis 20 Gew.%ige Wasserglaslösung. Ferner kann die Wasserglaslösung auch bezogen auf SiO₂ bis 90 Gew.-% zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium- und/oder Titan-Verbindungen enthalten.

Als Säuren werden allgemein 15 bis 50 Gew.%ige Säuren verwendet, die mit Natrium- und/oder Keliumionen schwerlösliche Salze bilden. Es können auch Mischungen entsprechender Säuren eingesetzt werden. Bevorzugt sind Schwefel-, Phosphor-, Fluß- und Oxalsäure. Besonders bevorzugt ist Schwefelsäure.

Um eine möglichst vollständige Ausfällung und eine gute Abtrennung der im Schritt a) gebildeten schwerlöslichen Salze zu erreichen, sollte das Kieselsäuresol eine Temperatur zwischen 0 und 30°C, vorzugsweise zwischen 0 und 15°C und besonders bevorzugt zwischen 0 und 5°C aufweisen. Dies kann dadurch erreicht werden, daß man die Wasserglaslösung, die Säure und/oder das Kieselsäuresol auf eine Temperatur zwischen 0 und 30°C, vorzugsweise zwischen 0 und 15°C und besonders bevorzugt zwischen 0 und 5°C bringt. Sollte sich dabei eine übersättigte Salzlösung bilden, so kann durch geeignetes Animpfen mit entsprechenden Impfkristallen das Salz zur Ausfällung gebracht werden. Die Abtrennung der gefällten Salze erfolgt mit dem Fechmann bekannten Vorrichtungen, wie z.B. Filter, Fritten, Nutschen, Membranen oder Kristallisationsgefäßen. Bevorzugt sind halbkontinuierliche oder kontinuierliche Verfahren.

Nach der Abtrennung der Salze wird das Kieselsäuresol mit Wasser bevorzugt auf eine Konzentration zwischen 5 und 12 Gew.% (bezogen auf den SiO₂-Gehalt) eingestellt. Besonders bevorzugt ist eine 6 bis 9 Gew.%ige Kieselsäurelösung.

Die Polykondensetion des nach Schritt a) erheltenen, im wesentlichen salzfreien Kieselsäuresols zu einem SiO₂-Gel erfolgt in Schritt b) durch Zugebe einer Base in einem pH-Wert-Bereich zwischen 3,0 und 7,0, vorzugsweise 4,0 und 6,0. Als Base wird im allgemeinen NH₄OH, NaOH, KOH, Al(OH)₃, kolloidale Kieselsäure und/oder eine elkelische Wassergleslösung eingesetzt. Bevorzugt sind NH₄OH, NaOH und KOH, besonders bevorzugt ist NaOH. Es können aber auch Mischungen der selben verwendet werden.

Der Schritt b) wird im ellgemeinen bei einer Temperetur zwischen dem Gefrierpunkt der Lösung und 100°C durchgeführt. Dabei kann gegebenenfalls gleichzeitig ein Formgebungsschritt, wie z.B. Spray-forming, Extrusion oder Tropfenbildung durchgeführt werden.

Vor Schritt c) läßt man das Gel vorzugsweise altern, und zwer im allgemeinen bei 40 bis 100°C, vorzugsweise bei 80 bis 100°C, und einem pH-Wert von 4 bis 11, vorzugsweise 5 bis 7. Die Zeit defür beträgt im allgemeinen 1 Sekunde bis 12 Stunden, vorzugsweise 1 Sekunde bis 5 Stunden.

Das gealterte Hydrogel kann gegebenenfells noch mit Wasser elektrolytfrei gewaschen werden.

In Schritt c) wescht man das aus Schritt b) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.%, vorzugsweise ≤ 2 Gew.-% und besonders bevorzugt ≤ 1 Gew.-%, ist. Als Lösungsmittel werden im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone, sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methenol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuren, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan und Toluol. Besonders bevorzugt ist Aceton als Lösungsmittel. Men kenn eber auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden. Ferner kann auch zuerst das Wasser mit einem wassermischbaren Alkohol ausgewaschen und dann dieser mit einem

7

Kohlenwasserstoff ausgewaschen werden.

In Schritt d) wird das lösungsmittelhaltige Gel mit einem Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden im allgemeinen Silane der Formeln R¹4-nSiCln oder R¹4-nSi(OR²)n mit n = 1 bis 3 eingesetzt, wobei R¹ und R² unabhängig voneinander C₁-C6-Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl sind. Auch Isopropenoxysilane sowie Silazane sind geeignet. Vorzugsweise verwendet man Trimethylchlorsilan. Darüber hinaus können alle dem Fachmann bekannten Silylierungsmittel eingesetzt werden, beispielsweise auch solche, wie in der DE-A-44 30 669 offenbart. Die Umsetzung wird im allgemeinen bei 20 bis 100°C, vorzugsweise 30 bis 70°C durchgeführt, wenn nötig in einem Lösungsmittel. Gegebenenfalls kann die Silylierung durch einen Katalysator, beispielsweise eine Säure oder Base, beschleunigt werden.

Vor Schritt e) wird das silylierte Gel vorzugsweise mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel gewaschen, bis unumgesetztes Silylierungsmittel im wesentlichen entfernt ist (Restgehalt ≤ 1 Gew.-%). Geeignete Lösungsmittel sind dabei die bei Schritt c) genannten. Analog sind die dort als bevorzugt genannten Lösungsmittel auch hier bevorzugt.

In Schritt e) wird das silylierte, und vorzugsweise danach gewaschene Gel vorzugsweise unterkritisch, besonders bevorzugt bei Temperaturen von -30 bis 200°C, und insbesondere von 0 bis 100°C, getrocknet. Die bei der Trocknung angewandten Drücke liegen vorzugsweise bei 0,001 bis 20 bar, besonders bevorzugt bei 0,01 bis 5 bar.

Das in Schritt d) erhaltene Gel kann auch überkritisch getrocknet werden. Dies erfordert entsprechend dem jeweiligen Lösungsmittel höhere Temperaturen als 200°C und/oder höhere Drücke als 20 bar. Dies ist ohne weiteres möglich, aber es ist mit erhöhtem Aufwand verbunden und bringt keine wesentlichen Vorteile mit sich.

Die Trocknung wird im allgemeinen so lange fortgeführt, bis das Gel einen Lösungsmittel-Restgehalt von weniger als 0,1 Gew.-% aufweist.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gal nach der formgebenden Polykondensation in Schritt b) und/oder jedem nachfolgenden Verfahrensschritt nach den dem Fachmann bekannten Techniken, wie z.B. Mahlen, zerkleinert werden.

Des weiteren können dem Sol vor der Gelherstellung zur Reduktion des Strahlungsbeitrags zur Wärmeleitfähigkeit IR-Trübungsmittel, wie z.B. Ruß, Titandioxid, Eisenoxide und/oder Zirkondioxid zugesetzt werden.

Ebenfalls vor der Gelherstellung können dem Sol zur Erhöhung der mechanischen Stabilität Fasern zugesetzt werden. Als Fesermaterialien können anorganische Fasern, wie Glasfasern oder Mineralfasern, organische Fasern, wie Polyesterfasern, Aramidfasern, Nylonfasern oder Fasern pflanzlichen Ursprungs, sowie Gemische derselben verwendet werdan. Die Fasern können auch beschichtet sein, z.B. Polyesterfasern, die mit einem Metall wie Aluminium metallisiert sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher beschrieben, ohne dadurch beschränkt zu werden.

Beispiel 1

236 g einer auf 0°C gekühlten 25%igen H₂SO₄ werden unter ständigem Kühlen auf 0°C tropfenweise mit 707 g einer auf 7°C gekühlten Natriumwassergleslösung (mit einem Gehalt von 17 Gew.-% SiO₂ und einem Na₂O:SiO₂ Verhältnis von 1:3,3) versetzt. Dabei stellt sich ein pH-Wert von 1,6 ein. Das ausfellende Na₂SO₄ * 10 H₂O wird bei 0°C mit Hilfe einer Nutsche vom Kieselsäuresol abgetrennt und das Kieselsäuresol mit 280 ml H₂O verdünnt.

Das so erhaltene Kieselsäuresol wird bei einer Temperatur von 5°C unter Rühren mit 26 ml einer 1n NaOH-Lösung versetzt, um einen pH-Wert von 4,7 einzustellen. Danach wird das entstandene Hydrogel 2,5 Stunden bei 85°C gealtert.

Das Elastizitätsmodul des gealterten Hydrogels beträgt 15,5 MPa. Es wird mit 2 I warmem Wasser gewaschen und anschließend des Wasser mit Aceton so lange extrahiert, bis der Wassergehalt im Gel unter 1 Gew.-% liegt. Anschließend wird das acetonhaltige Gel mit 5 Gew.-% Trimethylchlorsilan (TMCS) 3 Stunden bei 50°C silyliert und mit 2 I Aceton gewaschen. Die Trocknung des Gels erfolgt an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

Das so erhaltene, transperente Aerogel hat eine Dichte von 0,15 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 500 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,020 W/mK.

Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit einer Heizdrahtmethode (s. z.B. O. Nielsson, G. Rüschenpöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperetures - High Pressures, Vol. 21, 267-274 (1989)) gemessen.

Patentansprüche

- 1. Verfehren zur Herstellung von orgenisch modifizierten Aerogelen, bei dem man
- a) eus einer weßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen und/oder anorgenischen Säure ein Kieselsäuresol herstellt, das einen pH-Wert ≤ 4,0 hat,
- b) des debei entstendene Kieselsäuresol durch Zugabe einer Bese zu einem ${\rm SiO}_2$ -Gel polykondensiert,
- c) das in Schritt b) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.% ist,
- d) das in Schritt c) erheltene Gel oberflächensilyliert, und
- e) das in Schritt d) erheltene oberflächensilylierte Gel trocknet, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Säure mit den Kationen des Wasserglases im Kieselsëuresol schwerlösliche Salze bildet, und man vor Schritt b) die gebildeten schwerlöslichen Salze weitestgehend ausfällt und vom Kieselsäuresol abtrennt.
- 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Wasserglaslösung in Schritt a) eine 6 bis 25 Gew.-%ige Natrium- und/oder Kaliumwassergleslösung verwendet.
- Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dedurch gekennzeichnet, daß die Wassergleslösung, bezogen auf SiO₂ bis 90 Gew.-% zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium- und/oder Titan-Verbindungen enthält.

- 4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Säure 15 bis 50 Gew-%ige Schwefelseure verwendet.
- 5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das gebildete Kieselsäuresol eine Temperatur im Bereich von 0 bis 30°C aufweist.
- 6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Base in Schritt b) NaOH, NH₄OH, KOH, Al(OH)₃, kolloidale Kieselsäure und/oder eine alkalische Wasserglaslösung verwendet.
- 7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dedurch gekennzeichnet, daß man das Gel vor Schritt c) bei 40 bis 100°C, einem pH-Wert von 4 bis 11 zwischen 1 Sekunde und 12 Stunden altert.
- 8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel in Schntt c) aliphatische Alkohole, Ether, Ester, Ketone, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet.
- 9. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dedurch gekennzeichnet, deß man als Silylierungsmittel Silane der Formeln $R^1_{4-n}SiCl_n$ oder $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$ mit n=1 bis 3 einsetzt, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl sind.
- 10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das silylierte Gel vor Schritt e) mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel wäscht.

WO 97/17288 PCT/EP96/04822

12

- 11. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gel in Schritt e) unterkritisch trocknet.
- 12. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Sol vor der Gelherstellung IR-Trübungsmittel und/oder Fasern zusetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Interna al Application No

PCT/EP 96/04822

			,	- · - - · ·
A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C01B33/158 C01B33/143			
Acensii	o International Patent Classification (IPC) or to both national	damification and IDC	-	
	S SEARCHED			
	ocumentation searched (classification system followed by class	ification symbols)		
IPC 6	COIB			
Documentat	uon searched other than minimum documentation to the extent	that such documents are inc	duded in the fields se	arched
Electronic d	ists hase consulted during the international search (name of da	te base and, where practical,	search terms used)	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of	the relevant passages		Relevant to claim No.
Υ .	US,A,2 285 477 (WHITE JOHN F.) 1940 see claims 1,4,12 see column 1, line 53 - column	1 2, line 2		1-11
	see column 2, line 22 - line 2 see column 2, line 47 - column	.y 1 3. line 21		
	see example 1			
	see column 5, line 48 - line 5	53	i	
Y	EP,A,0 658 513 (HOECHST AG) 21 see the whole document & OE,A,43 42 548 cited in the application	l June 1995		1-11
A	OE,A,33 46 180 (GRUENZWEIG HAF GLASFASER) 29 August 1985 see claims 1,7 see page 14, line 5 - line 22	RTMANN		1,12
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family	members are listed in	annez.
'A' docum	tegories of cited documents :			h the application but
E' earlier	lered to be of particular refevance document but published on or after the international	invention "X" document of parts	icular relevance; the	farmed invention
	ent which may throw doubts on priority claim(s) or	involve an invent		ument is taken alone
diatio	is cited to establish the publication date of another n or other speculi reason (as specified)	"Y" document of part cannot be consided	reular relevance; the e ered to involve an inv bined with one or me	entive step when the
other i	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	ments, such comi	pination peing opyrou	s to a person stilled
	ent published prior to the international filing date but han the priority date claimed	'&' document membe	er of the same patent	family
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing o	of the international sci	erch report
1	O February 1997		1 2. 03. 97	
Name and i	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patentiaan 2	Authorized office		
	NL - 2280 HV Ripwijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+ 31-70) 340-3016	Rigond	aud, B	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interna al Application No PCT/EP 96/04822

Patent document cited in search report	Publication date	Patent memi		Publication date
US-A-2285477		NONE		
EP-A-0658513	21-06-95	DE-A- JP-A-	4342548 7257918	22-06-95 09-10-95
DE-A-3346180	29-08-85	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat Jes Aksenzeichen
PCT/EP 96/04822

		FCI/EF:	06/04022
1PK 6	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES CO1B33/15B CO1B33/143		_
Nach der I	internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen l	Klassifikation und der IPK	-
B. RECH	ERCHIERTE GEBIETE		
Recherchie IPK 6	rter Mindestprüfstoff (Klassifikabonssystem und Klassifikabonssym CO1B	bole)	
Retherchic	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen,	soweit diese unier die recherchierten Geb	ete fallen
Während d	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Dakenbank und evil. verwend	rte Suchbegriffe)
C. ALS W	/ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie"	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Ange	abe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspeuch Nr.
γ	US.A.2 285 477 (WHITE JOHN F.) 9	. November	1-11
	siehe Ansprüche 1,4,12 siehe Spalte 1, Zeile 53 - Spalt 2 siehe Spalte 2, Zeile 22 - Zeile siehe Spalte 2, Zeile 47 - Spalt 21	29	
	siehe Beispiel 1 siehe Spalte 5, Zeile 48 - Zeile	53	
Ÿ	EP,A.0 658 513 (HOECHST AG) 21.Ju siehe das ganze Dokument & DE,A.43 42 548 in der Anmeldung erwähnt	uni 1995	1-11
		-/	
	tere Veröffentishungen sind der Fortsetzung von Feld C zu schmen	X Siebe Anhang Patentiamilie	
"A" Veröff aber ? "E" Anme "L" Veröff achein ander soll ou aunge! "D" Veröff eine H	entichung, die sich auf eine mündliche Offenburung, emitzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	kann nicht als auf erfinderischer Tä- werden, wezit die Veröffentlichung Veröffentlichungen dieser Kategorie diese Verbindung für einen Fachma	icht worden ist und mit der nur zum Vermindnis der der ps oder der ihr zugrundeliegenden deutung; die beanspruchte Erfindung stichung; nicht als neu oder auf trachtet wersten deutung; die beanspruchte Erfindung igkeit berühend betrachtet mit einer oder mehreren anderen in Verbindung gebracht wird und nn naheliegend ist.
dent b	entlichung, die vor dem internationalen Ammeldedatum, aber nach exampruchen Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"&" Veröffendichung, die Mitglied derse	iben Patentfamilie ist
	Abechlusses der internationalen Rocherche O.Februar 1997	Absendedanum des internationalen i 1 2. 03. 97	techerchenberichts
		-	
Name und	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL • 2280 HV Riptwijk Td. (+ 31-70) 340-2040, Tz. 31 651 spo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Rigondaud, B	

2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Jules Aktenzeichen
PCT/EP 96/04822

		PCT/EP 96/04822	
(Fortsetza asegorie"	mg) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffendichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir, Anspruch Nr.	
	DE,A,33 46 180 (GRUENZWEIG HARTMANN GLASFASER) 29.August 1985 siehe Ansprüche 1,7 siehe Seite 14, Zeile 5 - Zeile 22	1,12	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

PCT/EP 96/04822

Im Recherchenbericht Ingeführter Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-2285477		KEINE	
EP-A-0658513	21-06-95	DE-A- 4342 JP-A- 7257	
DE-A-3346180	29-08-85	KEINE	

Formbiatt PCT/ISA/210 (Anhang Petenthmilie)(Juli 1992)